

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 24 NOV 2003

WIPO PCT

EP03/10863

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 46 425.1

Anmeldetag: 04. Oktober 2002

Anmelder/Inhaber: Technische Universität Braunschweig,
Braunschweig/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Mikrostrukturierung mittels
ortsselektiver Sublimation

IPC: H 01 L 51/40

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 13. Oktober 2003
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Faust

Verfahren zur Mikrostrukturierung mittels ortsselektiver Sublimation

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Mikrostrukturierung mittels ortsselektiver Sublimation, bei welchem zur Herstellung von Mustern oder Bildern aus organischen Elektrolumineszenz-Bauelementen ein auf einem Träger vorhandenes, niedermolekulares Emissionsmaterial durch Sublimation an den Stellen eines Substrats aufgetragen wird, die einem zu erzeugenden Muster oder Bild entsprechen (US-Z „Applied Physics Letters“, Vol. 74, Nummer 13, 29. März 1999, Seiten 1913 bis 1915).

Ein solches Verfahren wird mit Vorteil bei der Herstellung von Displays verwendet. Darüber hinaus ist es beispielsweise auch für die Realisierung von Laserstrukturen oder Modulatorstrukturen auf der Basis organischer Materialien einsetzbar. Ein Display besteht aus einzelnen Bildpunkten („Pixeln“), die einzeln elektrisch ansteuerbar sind und zur Darstellung von beliebigen Mustern oder Bildern verwendet werden. Displays dienen beispielsweise als visuelle Schnittstelle zwischen Mensch und Maschine. Es können auch Monitore von Computern oder Mobiltelefonen sein. Da das Verfahren zur Mikrostrukturierung für alle angegebenen Anwendungsfälle i. w. gleich ausgeführt wird, beziehen sich die folgenden Angaben, stellvertretend für alle anderen Anwendungsmöglichkeiten, auf die Herstellung von Displays.

Displays können einfarbig oder auch mehrfarbig ausgeführt sein. Sogenannte RGB-Displays bestehen aus den drei Farben Rot, Grün und Blau. Wenn an ein Display eine

elektrische Spannung angelegt wird, beginnen die in demselben enthaltenen Elektrolumineszenz-Bauelemente zu leuchten.

Ein organisches Elektrolumineszenz-Bauelement ist beispielsweise eine „Organic Light Emitting Diode“ – im folgenden kurz als „OLED“ bezeichnet. OLEDs haben zur Erzeugung von Mustern – sogenannten Displays – auf ebenen Unterlagen große Vorteile, und zwar wegen ihres relativ einfachen Aufbaus und weil nichtkristalline Materialien verwendet werden. Diese Vorteile gelten besonders gegenüber anderen Displayarten, wie Flüssigkristall-Anzeigen oder Kathodenstrahlröhren. OLEDs können aus polymeren (PLED) oder aus niedermolekularen (SMOLED) organischen Materialien hergestellt werden.

Verfahren zur Herstellung von OLEDs aus PLEDs und SMOLEDs sind an sich bekannt. Für PLEDs verwendbare Materialien können beispielsweise in gelöster Form mit Drucktechniken (Injekt, Siebdruck) in einem additiven Prozess nebeneinander aufgebracht werden. Das ist für SMOLEDs nicht möglich. SMOLEDs werden in bekannter Technik durch Sublimation der entsprechenden Materialien aus Verdampfungsquellen im Hochvakuum hergestellt. Dabei scheidet sich das sublimierte Material aus der Gasphase auf einem Substrat ganzflächig als dünner Film ab. Eine Strukturierung des mit dieser Technik erzeugten ganzflächigen Films ist meist nur mit großem Aufwand möglich, da die verwendeten niedermolekularen Materialien leicht beschädigt werden können. Auch eine Unterbrechung des Vakuums zur Durchführung einer Strukturierung vermindert die Qualität der SMOLEDs drastisch. Das gilt in erhöhtem Maße für vollfarbige Displays, für die pro Bildpunkt drei eng benachbarte Pixel mit den Emissionsfarben Rot, Grün und Blau abgeschieden werden müssen. Hier muß zusätzlich sichergestellt werden, daß das lokale Aufbringen der unterschiedlichen Pixel bzw. von organischen Schichten ohne Schädigung von bereits vorhandenen Schichten möglich ist.

Bei dem bekannten Verfahren nach der eingangs erwähnten US-Z „Applied Physics Letters“ werden dazu als „Schattenmasken“ bezeichnete Masken eingesetzt. Dabei wird das Display-Substrat vor der Sublimation des organischen Materials durch eine Maske abgedeckt. Die Maske befindet sich in geringem Abstand vor dem Substrat. Sie hat nur

dort Öffnungen, wo ein Pixel des organischen Materials entstehen soll. Durch ein Verschieben der Maske gegenüber dem Substrat um jeweils einen Pixelabstand zwischen den Sublimationschritten können so auch die Materialien für unterschiedliche Farben selektiv aufgebracht werden. Aufgrund der notwendigen hohen Auflösung der Matrixstruktur muß eine bei diesem Verfahren eingesetzte Maske als sehr feines Gitter aufgebaut sein. Darüber hinaus ist eine geringe Materialstärke der Maske zweckmäßig. Beide Anforderungen führen zu einer nur geringen mechanischen Stabilität der Maske. Insbesondere bei größeren Displays wird daher die exakte Positionierung und Fixierung der mechanisch labilen Maske schwierig. Durch die ständige Abscheidung von sublimiertem Material auf der Maske werden ihre Öffnungen außerdem schnell zugesetzt, so dass eine häufige Reinigung oder ein häufiger Austausch der Maske erforderlich sind.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das eingangs geschilderte Verfahren zu vereinfachen.

Diese Aufgabe wird gemäß der Erfindung dadurch gelöst,

- dass zunächst ein folienartiger Träger aus temperaturbeständigem Material ganzflächig mit dem Emissionsmaterial beschichtet wird,
- dass danach der beschichtete Träger und das Substrat in einer Vakuumkammer dicht nebeneinander und parallel zueinander positioniert werden, wobei die mit dem Emissionsmaterial beschichtete Seite des Trägers dem Substrat zugewandt ist, und
- dass anschließend der Träger auf seiner nicht beschichteten Seite lokal an den Stellen, welche dem auf dem Substrat zu erzeugenden Muster oder Bild entsprechen, kurzzeitig auf eine für die Sublimation des Emissionsmaterials ausreichende Temperatur erhitzt wird.

Bei diesem Verfahren wird zunächst eine Folie – im folgenden kurz „Trägerfolie“ genannt – aus einem temperaturbeständigen Material, wie beispielsweise Polyimid, mit einem Emissionsmaterial ganzflächig beschichtet. Zur selektiven Übertragung des Emissionsmaterials auf das für die Abscheidung eines Musters oder Bildes vorgesehene Substrat – im folgenden kurz „Display-Substrat“ genannt – wird dieses dann in einer

Vakuumkammer in geringem Abstand gegenüber der Trägerfolie so positioniert, dass die mit dem Emissionsmaterial beschichtete Seite dem Display-Substrat zugewandt ist. Durch kurzzeitiges lokales Erhitzen der Trägerfolie auf ihrer unbeschichteten Seite wird das Emissionsmaterial sublimiert, wobei es sich auf dem Display-Substrat niederschlägt. Die Ausdehnung des Bereiches, der mit dem Material beschichtet wird, entspricht dabei aufgrund des geringen Abstands zwischen der Trägerfolie und dem Display-Substrat sehr genau der Ausdehnung des aufgeheizten Bereiches.

Die Trägerfolie kann mit einfachen Verfahren sehr schnell und kostengünstig mit dem zu sublimierenden organischen Material beschichtet werden. Wenn auf die Trägerfolie beispielsweise in aufeinanderfolgenden Bereichen Schichten aus verschiedenen organischen Materialien aufgebracht werden, können durch einen einfachen Vorschub der Trägerfolie zwischen zwei Sublimationsschritten Stapel aus organischen Schichten oder bei entsprechender Ansteuerung der Heizelemente nebeneinanderliegende Pixel mit unterschiedlichen Emissionsfarben in einem ununterbrochenen Verfahren hergestellt werden. Es können aber auch getrennte Trägerfolien verwendet werden, die mit den unterschiedlichen organischen Materialien beschichtet sind und nacheinander in Position gebracht werden.

Die dünne organische Schicht aus dem Emissionsmaterial und die sie tragende Trägerfolie haben eine geringe Wärmekapazität. Die lokale Aufheizung einschließlich der vollständigen Übertragung des Emissionsmaterials auf das Display-Substrat kann daher innerhalb von Sekundenbruchteilen erfolgen. Da die lokale Erhitzung in eng begrenzten Bereichen erfolgt, lässt sich mit dem Verfahren eine hohe laterale Auflösung erzielen. Das lokale Erhitzen kann durch feinstrukturierte elektrische Heizelemente oder durch Laserstrahlung in Verbindung mit entsprechenden Optiken erfolgen. Dabei kann – wie schon erwähnt – in beiden Fällen die Übertragung der Struktur sowohl für alle Pixel gleichzeitig als auch für einzelne Spalten oder Pixel nacheinander erfolgen. Sowohl bei Verwendung von elektrischen Heizelementen als auch bei einer strahlungsoptischen Erhitzung werden in der Vakuumkammer keine mechanisch beweglichen Teile benötigt.

Für die Einstellung der Emissionsfarbe kann die Trägerfolie auch mit zwei aufeinanderfolgenden, niedermolekularen Schichten, einem Material A einerseits und einem Material B andererseits beschichtet werden. Das Material A wird als Wirtsmaterial bezeichnet und Material B als Gastmaterial. Auf der Trägerfolie sind die beiden Materialien nicht durchmischt. Nach dem Sublimationsschritt ist auf dem Display-Substrat eine durchmischte Schicht entstanden, in welcher das Material A mit dem Material B dotiert ist. Eine Lichtemission erfolgt aus dem Material B. Das Material B bestimmt die jeweilige Emissionsfarbe.

Das Verfahren nach der Erfindung wird anhand der Zeichnungen als Ausführungsbeispiel erläutert.

Es zeigen:

Fig. 1 schematisch einen Ablauf für das Verfahren nach der Erfindung.

Fig. 2 die Anordnung von Trägerfolie und Display-Substrat während des Verfahrensablaufs.

Eine aus einem temperaturbeständigen Material, beispielsweise aus Polyimid, bestehende Trägerfolie 1 wird einer Anordnung 2 zugeführt, in welcher auf einer Seite derselben ein Emissionsmaterial beispielsweise durch Sublimation abgeschieden wird.

Die andere Seite der Trägerfolie 1 bleibt unbeschichtet. Es entsteht auf der entsprechenden Seite der Trägerfolie 1 ganzflächig eine festhaftende, dünne Schicht aus dem Emissionsmaterial. Die Trägerfolie 1 kann beispielsweise etwa 100 µm dick sein. Sie kann auch aus einem anderen temperaturbeständigen Material als Polyimid bestehen.

Die Schicht aus dem Emissionsmaterial kann eine Dicke von etwa 10nm-1µm haben. Die Anordnung 2 kann eine Hochvakuumkammer mit üblichen Sublimationsquellen sein. Sie kann aber auch als Tauch-, Sprüh- oder Druckeinrichtung ausgeführt sein. Das Emissionsmaterial ist ein niedermolekulares, organisches Material, wie beispielsweise Aluminium-tris(8Hydroxychinolin) (kurz: Alq₃, Emissionsfarbe Grün) oder mit 4-(Dicyanomethylen)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (kurz: DCM) dotiertes Alq₃ (dann kurz DCM: Alq₃, Emissionsfarbe Rot) oder 2,2',7,7'-tetrakis(2,2-diphenylvinyl)spiro-9,9'-bifluorene (kurz: Spiro-DPV-Bi, Emissionsfarbe Blau).

Die mit dem Emissionsmaterial beschichtete Trägerfolie 1 wird zusammen mit einem Display-Substrat 3 in eine Vakuumkammer 4 gebracht. Trägerfolie 1 und Display-Substrat 3 werden darin entsprechend Fig. 2 parallel zueinander und dicht nebeneinander positioniert. Ihr Abstand voneinander liegt auf der Skala der gewünschten Auflösung etwa zwischen 5 µm und 200 µm. In bevorzugter Ausführungsform wird beispielsweise ein Abstand von 50 µm eingestellt.

Zur Aufbringung des Emissionsmaterials an bestimmten Stellen auf das Display-Substrat 3 wird die Trägerfolie 1 entsprechend den Pfeilen 5 auf ihrer Rückseite kurzzeitig lokal erhitzt. Das Emissionsmaterial wird dadurch durch Sublimation auf dem Display-Substrat 3 abgeschieden. Dabei können Temperaturen angewendet werden, die zwischen 100 °C und 500 °C liegen. Das lokale Erhitzen kann durch feinstrukturierte elektrische Heizelemente oder durch Laserstrahlung bzw. intensive Lampenstrahlung, beispielsweise mit Halogenlampen, in Verbindung mit entsprechenden Optiken erfolgen. Dabei kann in beiden Fällen die Übertragung der Struktur sowohl für alle Pixel gleichzeitig als auch für einzelne Spalten oder Pixel nacheinander erfolgen. Die Ausdehnung des Bereiches, der dabei mit dem Emissionsmaterial beschichtet wird, entspricht aufgrund des geringen Abstands zwischen der Trägerfolie 1 und dem Display-Substrat 3 sehr genau der Ausdehnung des aufgeheizten Bereiches.

Zur Herstellung von einfarbigen Displays wird ein mit dem gewünschten Emissionsmaterial beschichteter Trägerfolien 1 verwendet. Wenn vollfarbige RGB-Displays hergestellt werden sollen, können drei Trägerfolien 1 verwendet werden, von denen jede mit einem der Emissionsmaterialien beschichtet ist. Die Trägerfolien 1 werden dann nacheinander in die richtige Position gegenüber dem Display-Substrat 3 gebracht und lokal erhitzt. Es ist aber auch möglich, eine Trägerfolie 1 in nebeneinander liegenden Bereichen mit den unterschiedlichen Emissionsmaterialien zu beschichten. Für die Sublimationsschritte braucht die Trägerfolie 1 dann nur entsprechend verschoben zu werden.

Zur Einstellung der Emissionsfarbe kann die Trägerfolie 1 auch in zwei aufeinanderfolgenden Schritten mit niedermolekularen Materialien so beschichtet

werden, dass dieselben nicht durchmischt sind. Das sind beispielsweise ein Wirtsmaterial A und ein gegenüber demselben unterschiedliches Gastmaterial B. Nach dem Sublimationsschritt ergibt sich auf dem Display-Substrat 3 eine durchmischte Schicht, in der das Wirtsmaterial A mit dem Gastmaterial B dotiert ist. Eine Lichtemission erfolgt aus dem Gastmaterial B, das die Emissionsfarbe bestimmt.

Das Verfahren kann darüber hinaus auch für niedermolekulare Materialien eingesetzt werden, die den Transport oder die Injektion von elektrischen Ladungsträgern verbessern. Ein geeignetes Material ist beispielsweise 4,4',4''-Tris (N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino)-triphenylamin (kurz: TNATA, Lochtransportmaterial).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Mikrostrukturierung mittels ortsselektiver Sublimation, bei welchem zur Herstellung von Mustern oder Bildern aus organischen Elektrolumineszenz-Bauelementen ein auf einem Träger vorhandenes, niedermolekulares Emissionsmaterial durch Sublimation an den Stellen eines Substrats aufgetragen wird, die einem zu erzeugenden Muster oder Bild entsprechen, **dadurch gekennzeichnet**,
 - dass zunächst ein folienartiger Träger (1) aus temperaturbeständigem Material ganzflächig mit dem Emissionsmaterial beschichtet wird,
 - dass danach der beschichtete Träger (1) und das Substrat (3) in einer Vakuumkammer (4) dicht nebeneinander und parallel zueinander positioniert werden, wobei die mit dem Emissionsmaterial beschichtete Seite des Trägers (1) dem Substrat (3) zugewandt ist, und
 - dass anschließend der Träger (1) auf seiner nicht beschichteten Seite lokal an den Stellen, welche dem auf dem Substrat (3) zu erzeugenden Muster oder Bild entsprechen, kurzzeitig auf eine für die Sublimation des Emissionsmaterials ausreichende Temperatur erhitzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Träger (1) eine Polyimid-Folie verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Träger (1) mit zwei oder mehr aufeinanderfolgenden, niedermolekularen Schichten so beschichtet wird, dass die unterschiedlichen Materialien der Schichten nicht durchmischt sind, während sie nach dem Sublimationsschritt auf dem Substrat (3) eine durchmischt Schicht bilden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass für die lokale Erhitzung des Trägers (1) ein strukturiertes elektrisches Heizelement verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass für die lokale Erhitzung des Trägers (1) Laserstrahlung bzw. Lampenstrahlung in Verbindung mit entsprechenden Optiken verwendet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass für das niedermolekulare Material jeweils Materialien verwendet werden, die den Transport bzw. die Injection von elektrischen Ladungsträgern verbessern.

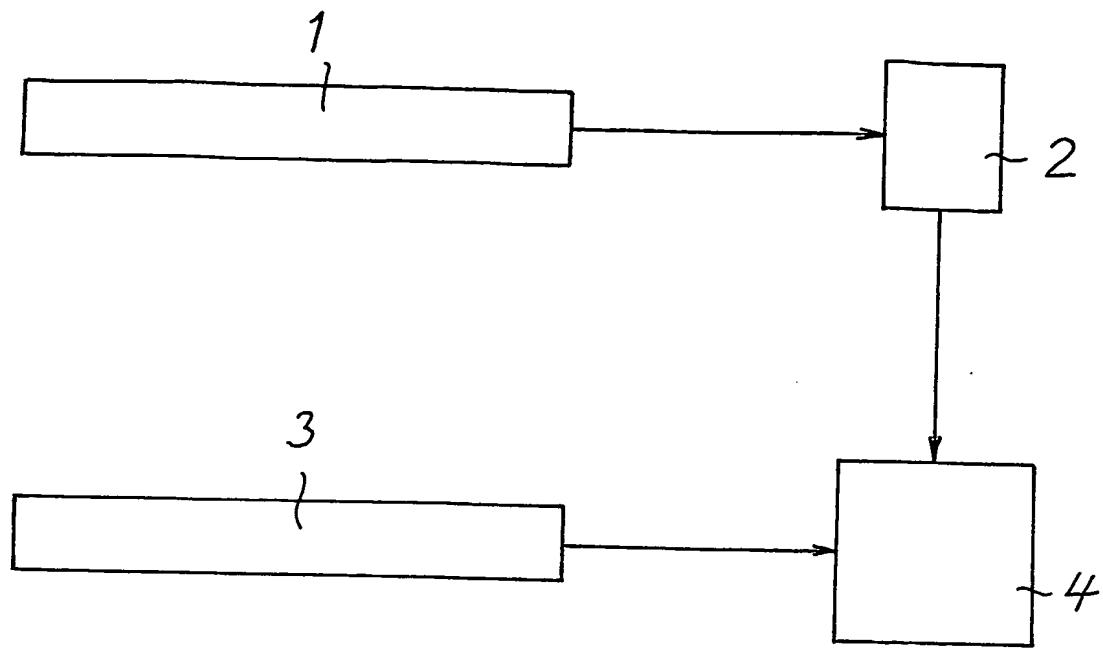


Fig. 1

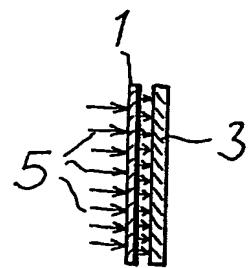


Fig. 2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.